(18) 日本回答第位 (1 b) (13) 公開特許公報(4)

传開2000-206694 (P2000-206694A)

(11)特許出顧公開番号

ţ'...

(15,0005,47) (15,000,7,28) (13)公開日 平成12年7月28日(2000,7,28)

デヤー・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2H025			
	601	501		6 0 2 R
	1/038	7/004	7/033	21/30
F	G 0 3 F			H01F
就 到起母	601	501		
	1/038	7/004	7/033	21/027
(51) Int CL.	G 0 3 F			H01L

警査開決 未開求 開求項の数9 OL (全 11 頁)

(21) 出國番号	梅爾平11-37847	(71) 出国人 000220239	000220239
			東京応化工業株式会社
(ZZ) (LIM)	半成11年2月16日(1999.2.16)		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
	-	(72) 発明者	羽田 英夫
(31)優先権主張番号 特爾平10-318645	特展平10-319845		神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
(32)優先日	平成10年11月10日(1998.11.10)		京店化工業株式会社内
(33)優先格主張国	B本(JP)	(72)発明者 岩井 武	掛井 氏
			神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
			京场化工業株式会社内
		(74)代型人 100071825	100071825
			非理士 阿廖 明 (外1名)
			最供更に扱く

(54) [発明の名称] ネガ型レジスト組成物

(67) 【要約】

【眼題】 AFFエキシマレーザー光に対して透明性が 高く、高解像性を有するとともに、勝頭がなく、かつ断 面形状が垂直なレジストパターンを与える化学増稿型の ネガ型レジスト組成物を提供する。

「解決手段」 (A) 放射線の開射により盤を発生する化合物と、(B) 酸により既水してエステルを形成することによりアルカリ不溶性となる樹脂とを含有してなるオオ型レジスト超成物とする。

[特許請求の範囲]

【翻球項1】 (A) 放射線の照射により酸を発生する化合物と、(B) 酸によりアルカリ不溶性になる個脂とを含有するアルカリ現像可能なネガ堅レジスト組成物において、(B) 成分として、分子内に、たがいに反応してエステルを形成しうる2種の質能基を有し、これが酸により脱水してエステルを形成することによりアルカリ不溶性となる細胞を用いたことを特徴とする末ガ型レジ不溶性となる細胞を用いたことを特徴とする末ガ型レジ

「請求項2」 (B)成分が、総脂主骨格の回顧に、ヒドロキシアルキル基と、カルボキシル基及びカルボン酸エステル基の少なくとも一方とを有する樹脂である開求項1配線のオガ盟レジスト組成物。

「翻来項3」 (B) 成分が、a.(ヒドロキシアルキル)アクリル酸及びa.(ヒドロキシアルキル)アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種でナマーの重合体である馴求項2記載のオガ型レジス

೧ಶಿನಿ.

【精球項4】 (B) 成分が、a・(ヒドロキシアルキル) アクリル酸とa・(ヒドロキシアルキル) アクリル酸を a・(ヒドロキシアルキル) アクリル酸アルキルエステルとの共宜合体である構求項3配載のキガ型レジスト組成ゆ。

「翻水項5」 (B) 成分が、(a) a・(ヒドロキンアルキル) アクリル酸及びa・(ヒドロキンアルキル) アクリル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1種のモノマーと、(b) 他のエテレン性不飽わかルボン酸スティン性不飽わかルボン酸スティン性不飽わから選ばれる少なくとも1種のモノマーとの共宜合体である舗水項2匹銭のネガ型ンジスト組成物。

「精味項6」 (も) 成分が、アクリル酸、メダクリル酸、アクリル酸でアルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステル及びメタクリル酸アルキルエステルの中から遊ばれる少なくとも1個である精味項5記載のネガ型レジスト組成物。

[請求項1] さらに、(C) 成分として架強敵を含有してなる請求項1ないしらのいずれかに記憶のネガ型レジスト組成物。

「構求項8」 (C) 成分が、ヒドロキシル基又はヒドロキシアルキル基あるいはその両方を有する脂肪接環状度化水業、その合位無路導体及びアミノ基の水薬原子がヒドロキシメチル基又は低級アルコキシメチル基で置後されたアミンの中から遊ばれる少なくとも1種である酵料項のネガ型レジスト組成物。

【[精束項9】 (C) 成分がテトラキスアルコキシメチルグリコールウリルである請求項 8 配稿のネガ型レジスト組成物。

「発明の詳細な説明」

【発明の属する技術分野】本説明は、新規な化学増価型の本ガ型レジスト組成物、さらに詳しくは、AFFエキジャレーザー光に対して透明性が高く、高解像性を有す

(2)

特別2000-206694

るととしに、脚和がなく、かつ斯面形状が暗直なレジストパターンを与えるオガ型レジスト組成物に関するもの

[0002]

[0003]このような敵恐生剤とアルカリ可管性制間とアミノ始間との組合せからなる化学協働型のネガ型レジストは、1銭やK・Fエキシマレーザー光(248nn)を光顔とするプロセスには十分使用しうるが、近年30 半導体素子の高線観化に対応すべく明視されたA・F用のレジストとしては、必ずしも満足しうるものとはいえ

[0004]ところで、ArF用キが型レジストについては、これまで、例えば (1) 6・メチレン・ピシクロ[2.2.1]・2・ヘブタンとマレイン値との共直合体であって、マレイン値的分の方力のカルボキシル基をエステルにしたものを基材協開成分とし、これに脂肪版環状を値でかっコールからなる架場剤と随窓生剤を配合したArF用未が型レジスト [「ジャーナル・オブ・フォリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー (1.Photopolym. Sci. Tech.)」, 第10巻、第4号、第579~584ページ (1997

年)」、(2) エボキン語合有環状部に本籍をエステル的分に有するアクリル酸エステルとカルボキシル部も 有環状設化水業基をエステル部分に有するアクリル酸エステルとカルボキシルをあ 有環状設化水業基をエステル部分に有するアクリル酸エ ステルとの共国合体を基材機間成分とし、これに上記と 同様な架値剤と酸発生剤を配合したArF用未関シレスト [「ジャーナル・オブ・フォトボリャー・サイエン ス・アンド・テクノロジー(J. Photopuly の m. Sci. Tech.)」、第11巻、第3号、第6 07~512ページ(1998年)]、(3) とドロキシル基含有環状設化水業基をエステル部分に有するア

m. Sci. Tech.) j, 類11卷, 原3号, 類5 07~512ページ(1998年)], (3) ヒドロキシル送合有環状設化水業基をエステル部分に有するアクリル酸エステルとの水流をシルムでエステルの銀価合体を基材的間成分とし、これに上記と同様な架協商と設理を発達したA.F用キグ型レジスト[「SP! E Advances in Resist Technology and Processing XIV」, 類3333卷, 類417~424ページ(1998

-2-

年)] が提案されている。

8

水酸基が残存するため、これらがアルカリ現像時に膨潤 テル結合の結果、ネガ型のパターンを形成しうるもの の存在下に架積剤と基材樹脂成分とのエステル又はエー し、丸みを帯びたレジストパターン形状となるという欠 の、糯光部分で未保証のカラボキシラ塩やアドコーラ在 ジストにおいては、ArFエキシャフーザー光により顔 【0006】しかしながら、このような組成の本が慰り

性が高く、高解像性を有するとともに、膨調がなく、か なされたものである。 型のネガ型フジスト組成物を協供することを目的とした **し断面形状が翅直なレジストパターンを与える化学増幅** 帯信のもとで、A r F エキシトフーガー光に対して適用 【殆明が解決しようとする課題】本発明は、このような

により、樹脂中に未反応のアルカリ性水酸基、カルボキ として、分子内に、たがいに反応してエステルを形成し 溶性になる樹脂とを含有する組成物において、上配樹脂 を完成するに至った。 を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明 で、影道の少ないフジストパターンが得られ、その目的 シル基、カルボン酸エステル基が残存しにへくなるの テルを形成し、アルカリ不俗性となる樹脂を用いること うる2種の官信基を有し、これが敬により脱水してエス 鋭感研究を盛ねた結果、酸発生剤と酸によりアルカリネ ましい性質を有するネガ型レジスト組成物を開発すべく 【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好 ö

数とするネガ型レジスト組成物を提供するものである。 基を有し、これが徴により脱水してエステルを形成する により徴を発生する化合物と、(B) 粒によりアルカリ ことによりアルカリ不溶性となる樹脂を用いたことを物 型ワジスト組成物において、(B)成分として、分子内 不溶性になる樹脂とを含有するアルカリ現像可能なネガ 【0009】すなわち、本苑明は、(A) 放射線の照射 たがいに反応してエステルを形成しうる2種の官館

å

酸発生剤の中から適宜選択して用いることができるが、 合物(以下、敵発生剂という)としては、従来化学増幅 ンをアニオンとして含むオニウム塩が好適である。この 称にアイキラ又はベロダン国数アラキラメラモン数イギ 型のネガ型ホトレジメトにおいて使用されている公知の おける(A)成分の放射線の照射により酸を発生する化 【発明の実施の形態】本発明のネガ型レジスト組成物に

> ルヨードニウムやスルホニウムなどやジメチル (4・ヒ の低級アルコキシ基などで価値されていてもよいフェニ などの低級アルギル基や、メトキシ基、エトキシ基など **ル塔、プロピル塔、n・プチル塔、tert・プチル塔** ドロキシナフチル) スルホニウムが好ましく挙げられ オニウム塩のカチオンとしては、例えばメチル甚、エラ

換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンが好まし 換されたフルオロアルキルスルホン酸イオンが好まし と、メルホン酸としての強度が落ちることから、皮素整 アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で開 く、そして、炭素的が長くなるほど、またフッ素化率 1〜5のアルキル甚の水素原子の全的がフッ素原子で置 【0011】一方、アニオンは、炭素数1~10程度の (アルキル甚中のフッ素原子の割合) が小さくなるほ

20 r l - プチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロ; 2種以上を組み合わせて用いてもよい。 は、この(A)成分の飲発生剤は1種用いてもよいし、 タンスルホネートなどが挙げられる。本発明において のトリフルオロメタンスルホネート又はノナフルオロフ **グホネート又はノナフバオログタンスグホネート、トリ** 又はノナフルオロブタンスルホネート、ピス(4・tc エニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネー | ト、ジメチル(4・ヒドロキシナフチル)スルホニウム タンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネー ト、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンス タンスルホネート又はノナフルオロブタンスルホネー (4・メチルフェニル) スルホニウムのトリフルオロノ 【0012】このようなオニウム塩の例としては、ジフ

含すればエステルを形成するための2種の官能基であ ボン酸エステル基の少なへとも一力とを有するものが質 に、ヒドロキシアルキル基と、カルポキシル基及びカル る。このような樹脂としては、例えば樹脂主骨格の開創 甚又はカルボン酸エステルのようなものを意味する。 換 エステルを形成しうる2種の官能基とは、例えばカルポ なる樹脂が用いられる。ここでいう、たがいに反応して 水してエステルを形成することによりアルカリ不俗性と ステルを形成しうる2種の官館基を有し、これが前記 は、(B)成分として、分子内に、たがいに反応してエ ン段エステルを形成するための、水段基とカルポキシル 【0013】本発明のネガ型レジスト組成物において (A) 成分の敵殆生和より殆生した酸の作用により、脱

キル) アクリル殻及びa‐(ヒドロキシアルキル)アク は共**重**合体)、及び(2)(a) a - (ヒドロキシアル れる少なくとも1種のモノマーの頂合体(単独頂合体又 シアハキル) アクリル殻アルキルエステルの中から当は (ヒドロキシアルキル) アクリル殼及びa・ (ヒドロキ 【0014】 このような殻脂の図としては、 (1) a・

> ましく挙げられる。 ばれる少なくとも1種のモノァーとの共興合体などが好 酸及びエチレン性不飽和カルボン酸エステルの中から回 種のモノゥーと、 (b) 他のエチワン佐不飽和カルポン リル酸アルキルエステルの中から選ばれる少なくとも1

(*

ロキシアルキル) アクリル酸とo‐ (ヒドロキシアルキ ステルの中から遠ばれる少なくとも 1 種を用いたものが クリル酸アルキルエステル及ぴメタクリル酸アルキルエ ポン酸エステルとして、アクリル酸、メタクリル酸、ア のエチァン在不飽和カパボン酸やエチァン在不飽和カル く、また、(2)の共量合体としては、(b)成分の他 ル) アクリル酸アルキルエステルとの共竄合体が好まし 【0015】上記(1)の重合体としては、a・(ヒド

しやすさからヒドロキシエチル基やヒドロキシメチル基 ルキル基が挙げられる。 これらの中でもエステルの形成 ロビル基、ヒドロキシブチル基などの危機ヒドロキシア ステルにおけるヒドロキシアルキル基の例としては、ヒ 殻やa・(ヒドロキシアルキル)アクリル酸アルキルエ ドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシブ

20

エステルが好ましい。

場合、エステルを形成するアルコール成分として、安価 **チル基、プロピル基、プチル基などの低級アルキル基の** である。これらのアルキル基の中で、特にメチル基、エ 素基のものは、耐ドライエッチング性を高めるのに有効 られる。エステル部分のアルキル基が多環式環状炭化水 シル基などの備かけ型多環式環状炭化水素基などが挙げ ***] ドデシル基、トリシクロ[5. 2. 1. 0 * *] デ ンチル甚、テトラシクロ [4.4.0.1* ・ 1*. シクロ [2.2.1] ヘプチル基、ボルニル基、アダマ ert・プチル基、アミル基などの応続アルギル基、ビ インプロピル基、n・プチル基、s e c・プチル基、t **小苑の例としては、メチハ苺、エチハ苺、プロピル橲** ル酸アルキルエステルのアルキルエステル部分のアルキ で容易に入手しうるものが用いられるので好ましい。

シル基と同様にヒドロキシアルキル基とのエステル化が 【0018】低級アルキルエステルの場合は、カルボキ

【0016】前記a - (ヒドロキシアルキル) アタリル

[0017] また、a・(ヒドロキシアルキル) アクリ

化学反応式 (イ) 分子内エステル形成

め、橋かけ型多環式環状使化水素とのエステルを樹脂中 に導入する場合、同時に樹脂図像にカルボキシル基があ 場合は、そのようなエステル化が超こりにへい。そのた 起こるが、橋かけ型多環式環状故化水素とのエステルの

特別2000-206694

キシル、オクチルエステルなどのアルキルエステルなど 数、これらの不飽行カルボン酸のメチル、エチル、プロ とから、アクリル酸及ぴメタクリル酸のメチル、エチ が挙げられる。また、エステル部分のアルキル基とし ピル、インプロピル、ロ・プチル、インプチル、ロ・ヘ ル、プロピル、n - プチルエステルなどの伝統アルキル とができる。これらの中で、安価で容易に入事できるこ 。] デシル基などの備かけ型多環式環状炭化水素基を有 アダマンチル基、テトラシクロ [4.4.0.18.6] て、ビシクロ【2.2.1】ヘプチル基、ボルニル基、 和カルボン酸エステルの例としては、アクリル酸、メタ 分の他のドチアン在不穏在ガイボン数やドチアン在不包 するアクリル酸又はメタクリル酸のエステルも用いるこ 12: 10] ドデシル基、トリシクロ〔5: 2: 1: 02: クリス寮、ドワイン寮、レトス寮などの片包竹せるボン 【0019】一方、前配(2)の樹脂における(b)成

いし90:10の範囲、今に50:50ないし85:1 ば、分子内又は分子間でエステルを形成しやすへ、良貞 から誘導される単位との割合は、重量比で20:80な のモノマーから誘導される単位と (b) 成分のモノマー なフジストパターンが毎のため。 5の範囲が好ましい。 阿単位の割合が上記範囲にあれ [0020] 前記(2)の樹脂においては、(a)成分

分子間でエステルを形成する反応について、具体例を単 [0021] 次に、この(B) 成分の相脳が酸の作用に より、分子内で脱水してエステルを形成する反応、及ひ

0022] 前記(1)の単独重合体又は共重合体の場

ĕ

1

<u>+</u>

ル基、イソプロピル基、n・ブチル基、s o c・ブチル 基、t o r t・ブチル基、アミル基などの低級アルキル (式中のRiは水紫原子、メチル基、エチル基、プロピ 4] デシル基などの橋かけ型多環式環状炭化水素基であ 基、ピシクロ[2, 2, 1] ヘプチル基、ボルニル基、 17.10] ドデシル基、トリシクロ [5, 2, 1, 02. アダマンチル基、テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2. 6}.

いてもよい)で示されるように、敵により分子内でエス り、分子内の各尺1は同一であってもよいし、異なって テル化反応を起こし、環状エステルを形成する。 【0023】(ロ)分子間エステルの形成

化学反応式 [42]

時間2000-206694 9

(ハ) 分子内エステルの形成 化学反応式[化3] に、酸により分子間でエステル化反応を起こし、エステ (式中のR'は前配と同じ意味をもつ) で示されるよう

[0024] 前記(2)の共血合体の場合

3

$$\begin{pmatrix} H_1 & C \\ C & C \\$$

に、酸により分子内でエステル化反応を起こし、環状エ (式中のR'は削記と同じ意味をもつ) で示されるよう

*【0025】 (二) 分子間エステルの形成 化学反応式 (E4)

$$\begin{array}{c}
\begin{pmatrix}
 +\frac{1}{2} & +\frac{1}{2} \\
 -\frac{1}{2} \\
 -\frac{1}{2} & +\frac{1}{2} \\
 -\frac{1}{2} \\
 -\frac{1}{2} \\
 -\frac{1}{2} \\
 -\frac{1}{2} \\
 -\frac{1}{2} \\
 -\frac{1}{2}$$

 $(式中のR^*$ は前記と同じ意味をもつ) で示されるよう 30 に、酸により分子間でエステル化反応を起こし、エステ

1

せることができる。 ンの形状や解像性や風ドライエッチング柱を向上させる により、いっそう架構密度を向上させ、レジストパター 成に加えて、(B)成分と(C)成分のエーテル基形成 目的で、所望により、 (C) 成分として架橋剤を含有さ できるが、(B)成分の分子内又は分子開エステル基形 と(B)成分のみで、*ガ型のレジストバターンを形成 【0026】本発明組成物においては、前記(A)成分

ルウリルなどのアミノ語含有化合物にホルムアルデヒド の含酸素誘導体、及び(2)メラミン、アセトグアナミ ヘキサンなどのヒドロキシル基又はヒドロキシアルキル 橋剤は単独で用いてもよいし、2個以上を組み合わせて ウリルである。本発明においては、この(C)成分の架 特に好ましいのはテトラキスプトキシメチルグリコール ロキシメチル基で置換した化合物、具体的にはヘキサメ 又はホルムアルデヒドと低級アルコールを反応させ、膜 基めるいはその両方を有する脂肪族環状段化水類又はそ チル・2・アタマンタノール、1,4・ジオギサン・ **ラボタナン、シクロヘキサンジメタノープ、3、4、8** 2 - ヒドロキシ - 5, 8 - ピス(ヒドロキシメチル)ノ 知の架構剤の中から、任意のものを適宜選択して用いる 化学増幅型のネガ型レジストにおいて使用されている公 メチルグリコールウリルなどを挙げることができるが、 メトキシメチルグリコールウリル、テトラキスブトキシ メトキシメチルピスメトキシエチレン尿糞、テトラキス トキシメチルメラミン、ピスメトキシメチル尿糞、ピス アミノ基の水素原子をヒドロキシメチル基又は仮機アル ン、ベンングアナミン、尿素、エチワン尿素、グリコー 2、3・ジオール、1、3、5・トリヒドロキシシクロ - ジヒドロキシ - 5 - ヒドロキシメチルノスポスナン、 ことができる。この架橋苅の例としては、(1) 2. 3 (Xは9) - トリヒドロキシトリシクロデカン、2・メ

割合で配合するのが好ましい。この量が1 重量部未満で 部の割合で配合するのが好ましい。この最が0.5度量 は、(B)成分100質量部に対し、1~50質量部の [0029]また、所望により用いられる (C) 成分 は1~10歳最前の割合で配合するのが特に好ましい。 成性及び保存安定性などを考慮すると、この(A)成分 めーな溶液になりにくく、保存安定性が低下する。 像形 郎未満では像形成がなされない。30萬量節を超えると は、(B)成分100重量師に対し、0.5~30重量 用いてもよい。 【0028】本発明制成物においては、前配(A)成分 ö

いてもよい。(B)成分の樹脂の重量平均分子量は2, 000~20, 000、好ましくは4, 000~15, 000735. 脂は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用 ルを形成する。本発明においては、この (B) 成分の構 合するのが特に好ましい。 感すると、この(C)成分は5~20重異節の割合で配 【0030】木発明組成物は、その使用に当たっては上

【0027】この架橋加としては特に制限はなく、従来

組合して用いてもよい。

【0031】本発明組成物には、さらに所望により揺和

とができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上 ル・2・ピロリドンなどのアミド系格剤などを挙げるこ ルムナミド、N, N・ジメチルアセトアミド、N・メチ ピオン陸エチルなどのエステル類、N, N・ジメチルホ

酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロ

料製日中ラ、架製レ中ラ、カラカン製メ中ラ、カラカン ーテル類;及び乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、 ルコール類及びその誘導体;ジオキサンのような環式エ プチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価ア **ル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノ**

â 液などを用いて現像処型する。この形成方法でマスクパ でこれを現像彼、例えば1~10重量%テトラメチルア 四光装置などにより、Arドエキシャレーザー光などを で数布し、乾燥して感光層を形成させ、これに柏小投影 支持体上に、ロレジスト組成物の溶液をスピンナーなど るが、好適に行うには、まずシリョンウェーへのような ターンに忠実な関像を得ることができる。 ンモニウムヒドロキシド水熔液のようなアルカリ佐水熔 所望のマスクパターンを介して照射し、加熱する。 吹い トフジスト技法のフジストパターン形成方法が用いられ 【0032】本発明組成物の使用方法としては従来のホ

型レジストが適用されている各種基板、例えばシリコン 物が適用される基板としては特に制限はなく、従来ネガ シリコンウエーへ、ガラス基板などのいずれてもよい。 ウエーハ、有機系又は無機系の反射防止腰が設けられた [0034] 【0033】本発明の化学増幅型のネガ型レジスト組成

明性が高く、高解像性を有するとともに、膨調がなく、 増稿型であって、A r l エキシタワーザー光に対して過 【発明の効果】本既明のネガ型レジスト組成物は、化学 €

特別2000-206694

低下する。架構密度の向上効果及び保存安定性などを考 量郎を超えると均一な榕波となりにくく、保存安定性が

6 ル、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレング ルモノアセテート、あるいはそれらのモノメチルエータ ト、ジプロピレングリコール又はジプロピレングリコー ピレングリコール、プロピレングリコールキノアセテー リローグ、ジェチワングリローグモノアセテート、プロ ン、2・ヘアタンなどのケトン位:エチワングリョー チブケャン、ジクロヘギサノン、メダブインアミラケト い。このような俗類の例としては、アセトン、メチルエ 配各成分を溶剤に溶解した溶液の形で用いるのが好まし

ä 8

> などの慣用されているものを添加含有させることができ めの付加的樹脂、可飽剤、安定剤、着色剤、界面活性剤 住のある添加物、例えばレジスト膜の住館を改良するた

は架構密度の向上効果が十分に発揮されないし、50重

-8-

[0035]

【実施例】 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に脱 月するが、本発明はこれらの例によってなんら限定され るものではない。

【0036】製造図1

α - (ヒドロキシメチル) アクリル酸エチル単独低合体 (瓜合体1)の製造

うにして、a - (ヒドロキシメチル) アクリル樹エチル (10. 25ml) をテトラヒドロフラン200gに辞 1. 62gを加え、10℃で3時間重合反応させた。反 て皿合体を折出させる操作を2回繰り返した。このよう 単独匿合体を得た。この重合体の収載は20.5gであ り、庶量平均分子量は12500で、分散度は2.1で a・(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル32.58 **5.終了後、反応物をn・ヘブタン1リットル中に注加し** にして得られた重合体を富温下で域圧乾燥した。このよ 降し、反応関始剤としてアンピスインブチロニトリル

[0037]製造例2

α・ (ヒドロキシメチル) アクリル酸とα・ (ヒドロキ シメチル)アクリル酸エチルとの共重合体 (重合体2) α - (ヒドロキシメチル) アクリル酸5. 18 (0.0 5モル、金モノマーに対するモル%は20モル%)及び (0. 20モル、金モノマーに対するモル%は80モル %)をテトラヒドロフラン200gに溶解し、反応開始 物をn - ヘプタン1リットル中に注加して監合体を折出 させる操作を2回繰り返した。得られた共宜合体を室道 Fで減圧乾燥した。このようにして、a・(ヒドロキシ メチル) アクリル酸とa - (ヒドロキシメチル) アクリ ル酸エチルとの共宜合体を得た。この共宜合体の収量は 23.08であり、旺量平均分子量は13500で、分 a‐(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル26.0g え、10℃で3時間重合反応させた。反応終了後、反応 **科としてアゾピスイソブチロニトリル1.62gを加** 数度は2.2であった。

[0038]製造倒3

ン200gに音解し、反応間始剤としてアンピスインブ チロニトリル1. 62gを加え、70℃で3時間<u></u>面合反 応させた。反応終了後、反応物をn - ヘプタン1リット ル中に注加して重合体を折出させる操作を 2回繰り返し α・ (ヒドロキシメチル) アクリル酸エチル26.0g %) 及びメタクリル粒4.3g (0. 05モル、全モノ マーに対するモル%は20モル%) をテトラヒドロフラ (0. 2モル、全モノマーに対するモル%は80モル ル酸との共直合体 (重合体3) の製造

うにして、a・(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチル とメタクリル敵との共重合体を得た。この共重合体の収 **量は19.0gであり、重量平均分子量は15500** で、分散度は1.9であった。

[0039] 製造倒4

a‐(ヒドロキシメチル)アクリル戯エチルとメタクリ V殻カルボキシテトラシクロ [4, 4, 0, 1*, 5, 1 1. 10] ドデンルエステルとの共団合体 (重合体4)の 製造倒3において、メタクリル酸4.3gの代わりに、

9

4. 5g (0. 05モル)を用いた以外は、製造例3と 同様にして、a‐(ヒドロキシメチル)アクリル酸エチ ルと上記化合物との共重合体を得た。この共重合体の収 型は20.2gであり、恒量平均分子量は14000 [4. 4. 0. 12. 6.17.10] ドデシルエステル1 で扱わされるメタクリル酸カルボキシテトラシクロ で、分散度は1.8であった。 20

[0040] 比較製造例1

メタクリル酸ヒドロキシエチルとメタクリル酸との共重 合体(風合体5)の製造

辞解し、反応関始剤としてアゾピスイソブチロニトリル ル、全モノマーに対するモル%は80モル%)及びメタ クリル酸4.3g(0.05モル、全モノマーに対する モル%は20モル%) をテトラヒドロフラン200gに 1. 628を加え、70℃で3時関重合反応させた。反 **応斡了後、反応物をn - ヘプタン1リットル中に注加し** て狙合体を折出させ、得られた共盟合体を富退下で破圧 乾燥した。このようにして、メタクリル酸ヒドロキシエ チルとメタクリル散との共宜合体を得た。この共重合体 の収益は20.0gであり、重量平均分子量は1100 メタクリル酸ヒドロキシエチル26.0g(0.2モ

メタクリル酸ヒドロキシエチルとメタクリル酸カルボキ 0で、分散度は1. 75であった。 [0041] 比較製造例2

Ş

α - (ヒドロキシメチル) アクリル酸エチルとメタクリ

比較製造例1において、メタクリル酸4.3gの代わり シテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 6}, 1^{3, 10}] ドデ に、メタクリル位カルボキシテトラシクロ [4.4. 0. 12. 6. 12. 10] ドデシルエステル14. 58 シルエステルとの共重合体 (重合体6) の製造

(0. 05モル)を用いた以外は、比較製造例1と同様

にして、メタクリル酸ヒドロキシエチルと上配化合物と

2

た。得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このよ

の共宜合体を得た。この共重合体の収量は14.0gで 0 あり、重量平均分子量は16000で、分散度は2.

[0042] 東猫倒1

3 重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテル 6 70 重量部に溶解してネガ型レジスト容液を得た。次い エーハ上に強布し、ホットプレート上で120℃で90 秒間的線 (ブリベーク) することにより、膜厚 0. 5 μ メチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で65秒聞ペド ル現像し、30秒間水洗して乾燥した。このような操作 で0. 50μmのレジストパターンが形成され、その関 以造例1で得た重合体(重合体1)100重量部、トリ フェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート で、このレジスト帝演をスピンナーを用いてシリコンウ 93nm) を選択的に照射したのち、150℃、30分 関加熱 (PEB) 処理し、次いで2.38 重量%テトラ (ロコン社型) により、ArFエキシをレーザー光(1 mのレジスト層を形成した。次いで、ArF 韓光装屋 の臨光時間を感度としてm] / c m² (エネルギー型) 単位で阅定したところ、100mJ/cm²であった。

8 奥施例1において、重合体1を同型の重合体2に代えた 以外は実施例1と同様にしてネガ型レジスト溶液を関製 し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを 形成した。このような操作で0. 40gmのレジストパ 新面形状をSEM (走査型電子顕微鏡) 写真により観察 ターンが形成され、その隙の腐光時間を慰度としてm J /cm² (エネルギー量) 単位で測定したところ、70 mJ/cm²であった。また、そのレジストパターンの したところ、筋固のな、アジストパターンかもった。 [0044] 実施例3

英施例1において、重合体1を同量の重合体3に代えた し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを 形成した。このような操作で0、30ヵmのレジストパ 新面形状をSEM (走査型電子顕微鏡) 写真により優島 以外は実施例1と同様にしてネガ型レジスト溶液を関製 ターンが形成され、その駅の観光時間を感度としてm J mJ/cm'であった。また、そのレジストパターンの ,cm² (エネルギー量) 単位で勘定したところ、68 したところ、膨潤のないレジストパターンでもった。 [0045] 玻梅倒4

奥施例1において、さらに架協剤としてテトラキスメト ペークを100℃、90秒間、PEBを120℃、90 した。このような操作で0.30μmのレジストパター キシメチルグリコールウリルを10重量部配合してネガ 型レジスト溶液を閲製し、吹いで実施例1においてプリ 秒間とした以外は回復な条件でレジストパターンを形成

9

玲閲2000-206694

形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察した ンが形成され、その際の臨光時間を感覚としてml/c m³ (エネルギー量) 単位で剖定したところ、90mJ / c m² ひむした。 # た、 **ホ**のフジストパターンの短回 ところ、膨消のない台形状のレジストパターンであっ

[0046] 玻璃倒5

奥施例2において、さらに架橋剤としてテトラキスメト キシメチルグリコールウリルを10瓜量部配合してネガ ペークを100℃、90秒間、PEBを120℃、90 **砂関とした以外は同様な条件でレジストパターンを形成** した。このような操作で0、20μmのレジストパター 型レジスト応渡を閲覧し、吹いで実施例2においてブリ ンが形成され、その数の観光時間を感収としてmJ/c 形状をSEM(走査型電子顕微盤)写真により観察した /cm² たもした。 また、 キのアジストパターンの短回 m² (エネルギー量) 単位で砌定したところ、40m J ところ、脚笛のない船面なアジストパターンでもった。 [0047] 玻描阅6

m² (エネルギー量) 単位で硝定したところ、40m]、 玻璃倒3において、さらに架協剤としてテトラキスメト キシメチルグリコールウリルを10 瓜亜部配合してネガ 型レジスト溶液を腐製し、次いで実施例3においてプリ ペークを100℃、90秒間、PEBを120℃、90 秒間とした以外は同様な条件でレジストパターンを形成 した。このような媒作で0.18ヶmのレジストパター ンが形成され、その節の露光時間を感度としてmリ/c 形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察した ところ、豚潤のない垂直な極めて良好なレジストパター /cm² たもした。また、そのアジストベターンの短旧

2

型電子顕微鏡)写真により観察したところ、駆閥のない

レジストパターンであった。

[0043] 玻焰倒2

また、そのレジストパターンの断面形状をSEM(走査

[0048] 玻璃宽7

様な条件でレジストパターンを形成した。このような関 作で0.20 mのレジストパターンが形成され、その ルウリルを10 重量部配合した以外は実施例1と同様に してネガ型レジスト溶液を弱製し、次いで契塩例4と同 さらに架協剤としてテトラキスメトキシメチルグリコー 実施例1において、重合体1を同量の重合体4に代え、

(走査型電子顕微鏡) 写真により観察したところ、脇調 た。また、そのレジストパターンの斯面形状をSEM 金) 単位で図定したところ、35mj/cm²であっ 駅の韓光時間を感氓としてm J / c m* (エネルギー のないレジストパターンでもった。

ホニウムトリフルオロメタンスルホネート3 血量部及び テトラキスプトキシメチルグリコールウリル10 位置部 をプロピレングリコールモノメチルエーテル500 瓜貴 製造例1で得た低合体100位量部、トリフェニルスル 部に溶解してネガ型レジスト溶液を得た。次に、このレ ジスト榕液をスピンナーを用いてシリコンウエーハ上に [0049] 斑猫冠8 3

 $\widehat{\Xi}$

特別2000-206694

し、次いで、2.38直量%テトラメチルアンモニウム 製) により、ArFエキシャレーザー (193nm) を 盤布し、ホット人ワート上で100℃で90秒間乾燥 より観察したところ、脚潤のない垂直性の極めて高い良 ろ、32mJ/cm²であった。また、そのレジストパ してm J / c m² (エネルギー戦) 単位な遺伝したとい ジストパターンが形成され、その間の蘇光時間を感度と ヒドロキシド水熔液で65秒間パドル現像し、30秒間 選択的に照射したのち、120℃、90秒関PEB処理 メト層を形成した。次いで、ArF欧光装置(ニョン社 ターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真に 水沼つた霓裳つた。10よびな豪弁た0、20㎡mのフ (**プフペーク**) することにより、展展 O・5 x m のフジ 10

以外は実施例1と同様にしてネガ型レジスト溶液を関製 ったものであった。 の断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観 形成した。このような操作で得られたレジストパターン 実施例1において、重合体1を同量の頂合体5に代えた 祭ったところ、勝道した上にワジストパターンがらなが し、次いて実施例1と同様な条件でレジストパターンを

> 出た不良なレジストパターンであった。 **祭したところ、膨潤したレジストトップ部分が横に突き** m J / c m² であった。しかし、そのレジストパターン 形成した。このような操作で0.18μmのレジストバ 以外は実施例4と同様にしてホガ型レジスト格液を開製 の斯面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観 し、次いて実施例4と同様な条件でレジストパターンを ターンが形成され、その際の露光時間を感度としてm J 実施例4において、重合作1を同量の重合体5に代えた /cm? (エネルギー量) 単位で測定したところ、50

【0052】比較例3

実施例1において、**重合体1を同量の**亙合体6に代え、 作で0.25μmのレジストパターンが形成され、その 母な条件でレジストパターンを形成した。このような操 ルウリルを10重量部配合した以外は実施例1と同様に 際の館光時間を感度としてm J / c m²(エネルギー してネガ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例4と同 さらに架協剤としてテトラキスメトキシメチルグリコー 量) 単位で研定したところ、70mJ/cm²であっ

好なレジストパターンであった。

【0050】 共教室1

20 た。また、そのレジストパターンの断面形状をSEM したフジストパターンためった。 (赴査型電子顕微鏡) 写真により観察したところ、膨満

レロントページの続き

[0051] 比較例2

(72) 税明省 藤村 悟史 种奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東 京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AA02 AA03 AB16 CB13 CB14 CB41 CB43 CB45 ACO4 ACO8 ADO1 BEO0 BE07

0852 0017